



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 198 55 394 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
H 01 L 21/306
H 01 L 21/316

②1 Aktenzeichen: 198 55 394.3
②2 Anmeldetag: 1. 12. 98
④3 Offenlegungstag: 17. 6. 99

DE 198 55 394 A 1

③0 Unionspriorität:

9-330195 01. 12. 97 JP
10-335994 26. 11. 98 JP

⑦1 Anmelder:

Mitsubishi Denki K.K., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:

Prüfer und Kollegen, 81545 München

⑦2 Erfinder:

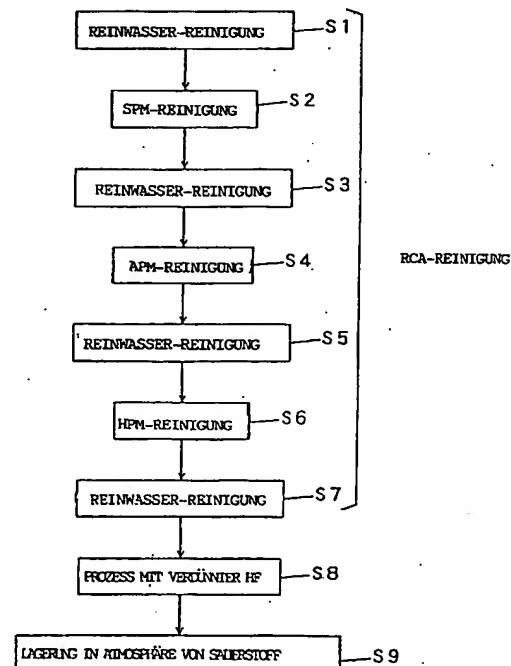
Kume, Morihiko, Tokio/Tokyo, JP; Yamamoto,
Hidekazu, Tokio/Tokyo, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats

⑤7 Ein Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats ist angegeben, durch das eine Oxidschicht auf der Oberfläche gebildet werden kann, die weniger anfällig dafür ist, Halbleitercharakteristika beeinflussende Verunreinigungen aufzunehmen. Ein RCA-gereinigtes Halbleitersubstrat wird mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure (HF) zum Entfernen einer auf dem Halbleitersubstrat während des RCA-Reinigungsprozesses gebildeten nativen Oxidschicht behandelt (Schritt S8). Für die Bedingungen der Behandlung mit der verdünnten Fluorwasserstoffsäure beträgt die Konzentration der Fluorwasserstoffsäure ungefähr 50%, das Verhältnis der Fluorwasserstoffsäure zu reinem Wasser beträgt 1 : 100 und die Bearbeitungszeit beträgt ungefähr eine Minute. Schließlich wird das Halbleitersubstrat, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, in einer reinen Atmosphäre von Sauerstoff für eine vorbestimmte Zeitperiode aufbewahrt zum Bilden einer Oxidschicht auf der Halbleitersubstratoberfläche (Schritt S9). Der prozentuale Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre von Sauerstoff am Ort des Aufbewahrens beträgt ungefähr 20 bis 100%.



DE 198 55 394 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats. Sie bezieht sich insbesondere auf ein Verfahren zum Bearbeiten von Halbleitersubstraten, in denen eine Verunreinigung durch Fremdatome (Verunreinigungen) verhindert wird.

Halbleitersubstrate (z. B. Siliciumsubstrate) werden in einer Vorbehandlung vor dem Halbleitervorrichtungsherstellungsprozeß (Halbleitervorrichtungsherstellungsvorgang) gereinigt. Ein RCA-Reinigungsprozeß (RCA-Reinigungsvorgang) wird für das Reinigen benutzt. In dem RCA-Reinigungsprozeß werden Halbleitersubstrate einem SPN-Reinigungsprozeß (SPN-Reinigungsvorgang, Sulfuric-Hydrogen Peroxide Mixture-Reinigungsprozeß, Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid-Mischungs-Reinigungsprozeß) unter Verwenden einer Mischung von Schwefelsäure (H_2SO_4), Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2) und reinem Wasser (H_2O) als Reinigungslösung, einem APM-Reinigungsprozeß (APM-Reinigungsvorgang, Ammonia-Hydrogen Peroxide Mixture-, Ammoniak-Wasserstoffperoxid-Mischungs-Reinigungsprozeß) unter Verwenden einer Mischung von Ammoniak (NH_4OH), Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2) und reinem Wasser (H_2O) als Reinigungslösung und einem HPM-Reinigungsprozeß (HPM-Reinigungsvorgang, Hydrochloric Acid-Hydrogen Peroxid Mixture-, Chlorwasserstoffsäure-Wasserstoffperoxid-Mischungs-Reinigungsprozeß) unter Verwenden einer Mischung aus Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure, HCl), Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2) und reinem Wasser (H_2O) als Reinigungslösung ausgesetzt.

Die SPM-Reinigung ist zum Entfernen von organischer Materie geeignet, die APM-Reinigung ist zum Entfernen organischer Materie und Schwermetallen geeignet und die HPM-Reinigung ist zum Entfernen von Schwermetallen geeignet. Ein Reinigungsprozeß mit reinem Wasser wird zwischen den einzelnen oben beschriebenen Reinigungsprozessen ausgeführt. Nur der SPM-Reinigungsprozeß und der APM-Reinigungsprozeß kann anstelle der Anwendung aller dieser drei Arten von Reinigungsprozessen ausgeführt werden.

Während der RCA-Reinigungsprozeß organische Materie und Schwermetalle von der Oberfläche eines Halbleitersubstrats entfernt, wird eine Oxidschicht auf der Halbleitersubstratoberfläche während des Reinigungsprozesses gebildet. Die Schicht ist aus einem nativen-Oxid (natürlichem Oxid) gebildet, das auf natürliche Weise durch in reinem Wasser gelöstem Sauerstoff und durch die oxidierende Wirkung der Wasserstoffperoxidlösung gebildet wird. Dieses Phänomen wird in der JP 7-86220 A, in der JP 5-29292 A und in der JP 63-29516 A beschrieben.

In Fig. 7 und Fig. 8 sind Ergebnisse gezeigt, die durch Analysieren einer nativen Oxidschicht auf einem Halbleitersubstrat durch SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry, Sekundärionen-Massenspektrometrie) erhalten sind. In Fig. 7 sind die Ergebnisse gezeigt, die durch Analysieren von Bor in einer nativen Oxidschicht auf einem Halbleitersubstrat unmittelbar nach dem Ausführen der RCA-Reinigung erhalten sind. In Fig. 8 sind die Ergebnisse gezeigt, die durch Analysieren von Bor in einer nativen Oxidschicht auf einem Halbleitersubstrat erhalten sind, welches in (an) reiner Luft für mehrere Stunden nach dem Ausführen des RCA-Reinigungsprozesses belassen wurde. In jeder der Zeichnungen (Figuren) sind auf der Abszisse die Tiefe (μm) und auf der Ordinate die Konzentration (Atom/ cm^3) gezeigt.

Wie in Fig. 7 gezeigt ist, ist unmittelbar nach dem RCA-Reinigungsprozeß die Konzentration von Bor in der Oxidschicht nicht höher als die niedrigste Erfassungsgrenze und ist in dem Untergrund verborgen. Jedoch, wie in der Fläche

X in Fig. 8 gezeigt ist, wird die Konzentration von Bor höher in der Nachbarschaft der Oberfläche, wenn sie in reiner Luft belassen wird. Dies bedeutet, daß in Luft enthaltenes Bor in die native Oxidschicht auf dem Halbleitersubstrat aufgenommen wurde. Es ist unnötig darauf hinzuweisen, daß, wenn Bor, das als ein Halbleiterfremdatom (Halbleiterdotierstoff) wirkt, in Halbleiterschichten nach der Bildung der Halbleitervorrichtungen wandert, es einen Einfluß auf die Charakteristika der Halbleitervorrichtungen ausübt. Insbesondere ist es nötig, wenn Halbleitersubstrate in den Halbleitervorrichtungsherstellungsprozeß kommen, ohne daß die native Oxidschicht nach dem Reinigen entfernt wird, die größte Sorgfalt darauf zu verwenden, das Einschließen von Bor in die Oxidschicht zu vermeiden. Jedoch gibt es, wie oben erwähnt, das Problem, daß die native Oxidschicht, welche während des Reinigungsprozesses von Halbleitersubstraten gebildet ist, Bor aufnimmt, wenn sie in Luft belassen wird. Auch für andere Substanzen, die in Luft vorhanden sind und Halbleitercharakteristika beeinflussen, ist es nötig, das Einschließen beispielsweise von Phosphor und Natrium in die Oxidschicht zu vermeiden.

Die vorliegende Erfindung dient dazu, das oben diskutierte Probleme zu lösen, und eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats anzugeben, das fähig ist, eine Oxidschicht zu bilden, welche weniger anfällig dafür ist, Halbleitercharakteristika beeinflussende Fremdatome aufzunehmen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 5 und 7.

Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Ein Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats weist die Schritte auf: (a) Anwenden eines RCA-Reinigungsprozesses auf das Halbleitersubstrat; (b) Entfernen einer nativen Oxidschicht, die auf einer Oberfläche des Halbleitersubstrats während des RCA-Reinigungsprozesses gebildet ist; und (c) Aussetzen des Halbleitersubstrats, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, einer reinen Atmosphäre von Sauerstoff mit einem prozentualen Sauerstoffgehalt von 20 bis 100% zum Bilden einer Oxidschicht mit einer Dicke, welche die Sättigungsdicke erreicht, auf der Oberfläche, des Halbleitersubstrats.

Vorzugsweise weist in dem Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats der Schritt (c) die Schritte auf: Vorbereiten einer Vakuumkammer mit einer Evakuiervorrichtung, Setzen des Halbleitersubstrats, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, in die Vakuumkammer, Evakuieren der Luft aus der Vakuumkammer zum Erzeugen eines Vakuums und Einleiten von Sauerstoff in die Vakuumkammer.

Vorzugsweise weist in dem Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats der Schritt (c) die Schritte auf: Vorbereiten einer geschlossenen Kammer, Setzen des Halbleitersubstrats, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, in die geschlossene Kammer, Entfernen der Luft aus der geschlossenen Kammer durch Ersetzen (durch Ersetzen mit einem anderen Gas) und Einleiten von Sauerstoff in die geschlossene Kammer.

Vorzugsweise weist in dem Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats der Schritt (c) den Schritt auf: Vorsehen eines Dampfes aus reinem Wasser derart, daß die Feuchtigkeit in der Atmosphäre von Sauerstoff 40% oder mehr beträgt.

Ein Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats weist die Schritte auf: (a) Anwenden eines RCA-Reinigungsprozesses auf das Halbleitersubstrat; (b) Entfernen einer nativen Oxidschicht, die auf einer Oberfläche des Halbleitersubstrats während des RCA-Reinigungsprozesses ge-

bildet ist; und (c) Eintauchen des Halbleitersubstrats, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, in reines Wasser bei 20 bis 100°C zum Bilden einer Oxidschicht mit einer Dicke, welche 10 bis 15×10^{-10} m erreicht, auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats.

Vorzugsweise weist in dem Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats der Schritt (c) den Schritt auf: Eintauchen des Halbleitersubstrats in reines Wasser für 10 bis 20 Stunden.

Ein Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats weist die Schritte auf: (a) Anwenden eines SPM-Reinigungsprozesses unter Verwenden einer Mischung von Schwefelsäure, Wasserstoffperoxidlösung und reinem Wasser als eine Reinigungslösung auf das Halbleitersubstrat; und (b) Anwenden eines APM-Ozonwasser-Reinigungsprozesses unter Verwenden einer Mischung von Ammoniak, Wasserstoffperoxidlösung, reinem Wasser und Ozonwasser als eine Reinigungslösung auf das SPM-gereinigte Halbleitersubstrat zum Bilden einer Oxidschicht auf einer Oberfläche des Halbleitersubstrats.

Vorzugsweise weist der Schritt (b) in dem Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats den Schritt auf: Hinzufügen des Ozonwassers derart, daß die Konzentration von Ozon in der gesamten Lösung 1 bis 10 ppm beträgt.

Gemäß des Verfahrens zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats ist es möglich, eine Oxidschicht zu bilden, die keine in Luft enthaltenen Verunreinigungen aufnimmt, falls sie an Luft belassen wird, auf einer Oberfläche eines Halbleitersubstrats durch Aussetzen eines Halbleitersubstrats, von der eine während eines RCA-Reinigungsprozesses gebildete native Oxidschicht entfernt wurde, einer Atmosphäre von Sauerstoff mit mindestens einer Reinraum-Pegel-Reinheit und einer prozentualen Sauerstoffkonzentration von 20 bis 100%. Demgemäß werden, sogar falls das gereinigte Halbleitersubstrat in einen Halbleitervorrichtungsherstellungsprozess gebracht wird ohne Entfernen der Oxidschicht auf dem Halbleitersubstrat, die Charakteristika (Eigenschaften) der Halbleitervorrichtungen nicht beeinflusst. Dann ist es nicht notwendig, die Oxidschicht auf dem Halbleitersubstrat zu entfernen, wobei auf diese Weise der Halbleitervorrichtungsherstellungsprozess vereinfacht wird.

Gemäß des Verfahrens zum Bearbeiten des Halbleitersubstrats ist es möglich, eine Oxidschicht zu erhalten, die eine äußerst geringe Menge von Verunreinigungen enthält und keine in Luft enthaltenen Verunreinigungen aufnimmt, sogar falls sie an (in) Luft belassen wird.

Gemäß des Verfahrens zum Bearbeiten des Halbleitersubstrats ist es möglich, auf relativ einfache Weise eine Oxidschicht zu erhalten, die keine Verunreinigungen in der Luft aufnimmt, sogar falls sie an Luft belassen wird.

Gemäß des Verfahrens zum Bearbeiten des Halbleitersubstrats ist es möglich, eine Oxidschicht mit einer erwünschten Dicke schneller zu erhalten als bei der Bildung in einer reinen Atmosphäre von Sauerstoff.

Gemäß des Verfahrens zum Bearbeiten des Halbleitersubstrats ist es möglich, auf relativ einfache Weise und in einer kurzen Zeitperiode (Zeitspanne) eine Oxidschicht zu erhalten, die keine in Luft vorhandenen Verunreinigungen aufnimmt, sogar falls sie an Luft belassen wird. Ferner kann, da es möglich ist, eine Oxidschicht bis zu einer Dicke zu bilden, welche gleich oder größer ist als die Sättigungsdicke in Luft, durch Eintauchen eines Halbleitersubstrats in reines Wasser, eine Oxidschicht mit einer Dicke, welche nicht an Luft gebildet werden kann, zu erhalten.

Gemäß des Verfahrens zum Bearbeiten des Halbleitersubstrats ist es möglich, eine Oxidschicht mit einer Dicke zu erhalten, die gleich der Sättigungsdicke an Luft ist.

Gemäß des Verfahrens zum Bearbeiten des Halbleitersub-

strats ist es möglich, eine Oxidschicht, welche kein Bor aufnimmt, sogar falls sie an Luft belassen wird, in einem Halbleitersubstratreinigungsprozeß zu bilden, wodurch die Bearbeitungsschritte im Vergleich zu dem Verfahren vereinfacht werden, in dem eine Oxidschicht, die kein Bor aufnimmt, gebildet wird nach dem Entfernen einer in dem Reinigungsprozeß gebildeten Oxidschicht.

Gemäß des Verfahrens zum Bearbeiten des Halbleitersubstrats ist es möglich, auf einfache Weise eine APM-Ozonwasser-Reinigungslösung zu erhalten, die fähig ist, eine Oxidschicht zu bilden, welche kein Bor aufnimmt, sogar falls sie an Luft belassen wird.

Weitere Merkmale und Zweckmäßigkeiten ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung anhand der beiliegenden Figuren. Von diesen zeigen:

Fig. 1 ein Flußdiagramm eines Verfahrens zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 ein Diagramm von Ergebnissen, die durch eine SIMS-Analyse einer Oxidschicht erhalten wurden unmittelbar nachdem diese durch das Halbleitersubstratbearbeitungsverfahren gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gebildet wurde;

Fig. 3 ein Diagramm von Ergebnissen, die durch eine SIMS-Analyse einer Oxidschicht erhalten wurde, welche durch das Halbleitersubstratbearbeitungsverfahren gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gebildet wurde und an Luft belassen wurde;

Fig. 4 ein Flußdiagramm eines Verfahrens zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 5 ein Flußdiagramm eines Verfahrens zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats gemäß einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 6 ein Flußdiagramm eines Verfahrens zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats gemäß einer vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 7 ein Diagramm von Ergebnissen, die durch eine SIMS-Analyse einer nativen Oxidschicht erhalten wurden unmittelbar nachdem diese durch den RCA-Reinigungsprozeß gebildet wurde;

Fig. 8 ein Diagramm von Ergebnissen, die durch eine SIMS-Analyse einer nativen Oxidschicht erhalten wurden, welche durch den RCA-Reinigungsprozeß erhalten wurde und dann an Luft belassen wurde.

A. Erste Ausführungsform

A1. Bearbeitungsverfahren

Es wird auf das Flußdiagramm in Fig. 1 Bezug genommen; eine erste Ausführungsform eines Verfahrens zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats wird nun beschrieben.

Zuerst wird, wie in den Schritten S1 bis S7 gezeigt ist, ein RCA-Reinigungsprozeß (RCA-Reinigungsverfahren) auf ein Halbleitersubstrat angewendet (hier ein Siliciumsubstrat). Insbesondere werden ein SPM(Sulfuric-Hydrogen Peroxide Mixture)-Reinigungsprozeß (Schritt S2) unter Verwenden einer Mischung von Schwefelsäure (H_2SO_4), Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2) und reinem Wasser (H_2O) als Reinigungslösung, ein APM (Ammonia-Hydrogen Peroxide Mixture)-Reinigungsprozeß (Schritt S4) unter Verwenden einer Mischung von Ammoniak (NH_4OH), Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2) und reinem Wasser (H_2O) als Reinigungslösung und ein HPM (Hydrochloric acid-Hydrogen Peroxide Mixture)-Reinigungsprozeß (Schritt S6) unter Verwenden einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure (Salz-

säure, HCl), Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2) und reinem Wasser (H_2O) als Reinigungslösung der Reihe nach ausgeführt.

Hier beträgt für die Bedingungen des SPM-Reinigungsprozesses die Konzentration der Schwefelsäure ungefähr 98%, die Konzentration der Wasserstoffperoxidlösung beträgt ungefähr 31%, das Verhältnis der Schwefelsäure zu der Wasserstoffperoxidlösung beträgt 5 : 1 und die Bearbeitungszeit beträgt ungefähr zehn Minuten. Für die Bedingungen des APM-Reinigungsprozesses beträgt die Konzentration des Ammoniak ungefähr 29%, die Konzentration der Wasserstoffperoxidlösung beträgt ungefähr 31%, das Ammoniak-Wasserstoffperoxidlösung-reines Wasser-Verhältnis beträgt 1 : 1 : 5 und die Bearbeitungszeit beträgt ungefähr zehn Minuten. Für die Bedingungen des HPM-Reinigungsprozesses beträgt die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure ungefähr 37%, die Konzentration der Wasserstoffperoxidlösung beträgt ungefähr 31%, das Chlorwasserstoffsäure-Wasserstoffperoxidlösung-reines Wasser-Verhältnis beträgt 1 : 1 : 6 und die Bearbeitungszeit beträgt ungefähr zehn Minuten.

Der Reinwasser-Reinigungsprozeß zum Reinigen des Halbleitersubstrats mit reinem Wasser wird vor dem SPM-Reinigungsprozeß, nach dem HPM-Reinigungsprozeß und zwischen den einzelnen Reinigungsprozessen ausgeführt (Schritte S1, S3, S5, S7). In dem RCA-Reinigungsprozeß können nur der SPM-Reinigungsprozeß und der APM-Reinigungsprozeß anstelle des Ausführens all der drei Arten von oben diskutierten Reinigungsprozessen ausgeführt werden.

Nach dem RCA-Reinigungsprozeß wird das Halbleitersubstrat mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure (HF) zum Entfernen einer nativen (natürlichen) Oxidschicht, die während des RCA-Reinigungsprozesses auf dem Halbleitersubstrat gebildet wurde, behandelt (Schritt S8). Für die Bedingungen der Behandlung mit der verdünnten Fluorwasserstoffsäure beträgt die Konzentration der Fluorwasserstoffsäure ungefähr 50%, das Verhältnis der Fluorwasserstoffsäure zu reinem Wasser (Reinwasser) beträgt 1 : 100 und die Bearbeitungszeit beträgt ungefähr eine Minute.

Schließlich wird das Halbleitersubstrat, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, in einer reinen Atmosphäre von Sauerstoff für eine vorbestimmte Zeitperiode zum Bilden einer Oxidschicht auf der Halbleitersubstratoberfläche aufbewahrt (gelagert) (Schritt S9). Hier beträgt der prozentuale Anteil von Sauerstoff in der Sauerstoffatmosphäre an dem Ort für die Lagerung ungefähr 20 bis 100%. Falls die Definition (Festlegung) mit der Reinheit in einem Reinraum zum Herstellen von Halbleitervorrichtungen durchgeführt wird, kann eine reine Atmosphäre von Sauerstoff beispielsweise einer Klasse 100 oder niedriger verwendet werden.

Idealer ist es, wenn es in einer Vakuumkammer gelagert wird, welche mit Sauerstoff bis ungefähr Atmosphärendruck oder niedriger gefüllt ist, wobei Luft evakuiert (abgepumpt) ist. Noch einfacher kann es in einer geschlossenen Kammer gelagert werden, in der Luft durch Stickstoff oder dergleichen ersetzt (verdrängt) wurde und der Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt wurde. In diesem Fall wird der Druck von Sauerstoff in der Kammer höher gehalten als der Atmosphärendruck, um Luft fernzuhalten (das Eindringen von Luft zu verhindern). Alternativ wird Sauerstoff zugeführt und auf konstante Weise (andauernd) abgeführt (abgepumpt). Noch einfacher kann es in einer Kammer wie beispielsweise einem Exsikkator, gelagert werden, welcher sich in einem Reinraum befindet.

Die Lagerzeit hängt von der Konzentration des Sauerstoffs ab. Falls die Überlegungen auf der Basis der Zeit stattfinden, in der das Wachstum der Oxidschicht aufhört (Sätti-

gungszeit), wird es (d. h. das Halbleitersubstrat) in dem noch einfacheren Fall (d. h. in dem letzten oben genannten Fall der Lagerung in einer Kammer, wie beispielsweise einem Exsikkator) ungefähr 24 bis 48 Stunden in der Reinraumluft gelagert. Die Dicke der Oxidschicht beträgt in diesem Fall ungefähr 10 bis 15×10^{-10} m.

Fig. 2 und Fig. 3 zeigen Ergebnisse, die durch Analysieren einer Oxidschicht erhalten wurde, welche in dieser Weise auf einem Halbleitersubstrat gebildet wurde, durch SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry, Sekundärionen-Massenspektrometrie). Fig. 2 zeigt die Ergebnisse, die durch Analysieren von Bor in einer Oxidschicht auf einem Halbleitersubstrat unmittelbar nach der Bildung erhalten wurde, und Fig. 3 zeigt die Ergebnisse, die durch Analysieren von Bor in einer Oxidschicht auf einem Halbleitersubstrat erhalten wurde, nachdem sie für mehrere Stunden in Reinraumluft nach der Bildung belassen wurde. In beiden Diagrammen zeigt die Abszisse die Tiefe (μ m) und die Ordinate zeigt die Konzentration (Atom/cm³).

Wie in Fig. 2 gezeigt ist, ist die Konzentration von Bor in der Oxidschicht nicht höher als die niedrigste Erfassungsgrenze (nicht höher als 1×10^{-10} Atome/cm³) und in dem Untergrund verborgen unmittelbar nach der Bildung. Nachdem sie in Reinraumluft belassen wurde, wie in Fig. 3 gezeigt ist, ist die Konzentration von Bor in der Oxidschicht ebenfalls nicht höher als die niedrigste Erfassungsgrenze und in dem Untergrund verborgen. Das bedeutet, daß eine in einer reinen Atmosphäre von Sauerstoff gebildeten Oxidschicht nicht Bor aufnimmt, sogar wenn sie in Luft belassen wird.

Einer der möglichen Gründe, daß Bor nicht aufgenommen wird, ist, daß die in einer reinen Atmosphäre von Sauerstoff gebildete Oxidschicht eine dichtere Struktur aufweist als eine in dem RCA-Reinigungsprozeß gebildete native Oxidschicht. Die JP Nr. 7-86220 A, die bereits erwähnt wurde, offenbart eine Technologie des Benutzens einer in einem Reinigungsprozeß gebildeten nativen Oxidschicht. Jedoch wird in dieser Literaturstelle das oben genannte Problem nicht erkannt, daß eine während eines Reinigungsprozesses gebildete native Oxidschicht die Eigenschaft aufweist, Bor einzulagern (einzuführen).

A2. Charakteristische Wirkungsweisen und Effekte

Bisher wurde gemäß des Bearbeitungsverfahrens der ersten Ausführungsform beschrieben, daß es möglich ist, auf relativ einfache Weise eine Oxidschicht zu erhalten, die Bor nicht aufnimmt, sogar wenn sie in Luft belassen wird. Demgemäß bewegt sich, sogar falls ein gereinigtes Halbleitersubstrat in einen Halbleitervorrichtungsherstellungsprozeß gebracht wird, ohne daß die Oxidschicht auf dem Halbleitersubstrat entfernt wird, kein Bor von der Oxidschicht in die Halbleiterschichten, um die Charakteristika (Eigenschaften) der Halbleitervorrichtungen zu beeinflussen. Dann ist es nicht notwendig, die Oxidschicht auf dem Halbleitersubstrat zu entfernen, was den Prozeß (Vorgang) des Herstellens der Halbleitervorrichtungen vereinfacht.

B. Zweite Ausführungsform

B1. Bearbeitungsverfahren

Es wird auf das in Fig. 4 gezeigte Flußdiagramm Bezug genommen; eine zweite Ausführungsform eines Verfahrens zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats wird beschrieben.

Zuerst wird, wie in den Schritten S1 bis S7 gezeigt ist, der RCA-Reinigungsprozeß auf ein Halbleitersubstrat angewandt. In dem RCA-Reinigungsprozeß können nur die

SPM- und APM-Reinigungsprozesse verwendet (angewandt) werden.

Als nächstes wird das RCA-gereinigte Halbleitersubstrat mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure behandelt, um eine native Oxidschicht zu entfernen, welche während des RCA-Reinigungsprozesses auf dem Halbleitersubstrat gebildet wurde (Schritt S11).

Schließlich wird das Halbleitersubstrat, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, in reines Wasser getaucht für eine vorbestimmte Zeitperiode, um eine Oxidschicht auf der Halbleitersubstratoberfläche zu bilden (Schritt S12). Hier beträgt die Eintauchzeit in reinem Wasser ungefähr 10 bis 20 Stunden und die Temperatur des reinen Wassers beträgt 20 bis 100°C.

Die Erfinder und andere führten Untersuchungen durch, um herauszufinden, daß die Wachstumsrate der Oxidschicht in dem Fall, in dem das Halbleitersubstrat in reines Wasser getaucht wird, 1,4 mal schneller ist als in demjenigen Fall einer Atmosphäre von Sauerstoff. Es wurde auch herausgefunden, daß die Oxidschicht in reinem Wasser fortfährt zu wachsen, ohne gesättigt zu werden (abzusättigen, eine Sättigung zu erreichen).

Zum Beispiel fährt die Oxidschicht fort zu wachsen, wenn sie in reines Wasser bei 23°C (Raumtemperatur in einem Reinraum) eingetaucht wird, ohne nach dem Verstreichen von 1000 Minuten (ungefähr 17 Stunden) abzusättigen. In diesem Fall liegt die Dicke der Oxidschicht über der Sättigungsdicke in einer Atmosphäre von Sauerstoff ($10 \text{ bis } 15 \times 10^{-10} \text{ m}$). Wenn sie an Luft gebracht wird, endet die Oxidation.

Es wurde durch SIMS herausgefunden, daß die in dieser Weise auf einem Halbleitersubstrat gebildete Oxidschicht nicht Bor aufnimmt, sogar wenn sie in Reinraumluft belassen wird. Die durch SIMS erhaltenen Ergebnisse sind hier nicht gezeigt, da sie dieselben sind wie diejenigen, die unter Bezugnahme auf Fig. 2 und Fig. 3 beschrieben wurden.

Als eine mögliche Ursache, daß Bor nicht aufgenommen wird, wird in Erwägung gezogen, daß die in reinem Wasser gebildete Oxidschicht eine dichtere Struktur besitzt, als die während des RCA-Reinigungsprozesses gebildete native Oxidschicht. Die JP Nr. 5-29292 A beschreibt, daß eine native Oxidschicht auf der Oberfläche des Siliciumsubstrats gebildet wird, wenn ein Siliciumsubstrat mit reinem Wasser gespült wird. Dies ist ein übliches und allgemein bekanntes Phänomen und in der JP Nr. 5-29292 A wird diese als übliche Technologie diskutiert. Daher ist, obwohl die technische Idee des Behandeln eines Siliciumsubstrats für eine kurze Zeitperiode mit reinem Wasser üblicherweise existierte, die technische Idee der vorliegenden Ausführungsform des Eintauchens eines Siliciumsubstrats in reines Wasser für eine lange Zeitperiode zum Bilden einer Oxidschicht, welche kein Bor aufnimmt, nicht bekannt. Ferner erreicht die Dicke der Oxidschicht nicht die Sättigungsdicke mit der Spülbehandlung, die in der JP Nr. 5-29292 A beschrieben ist. Falls sie (d. h. die Oxidschicht der Spülbehandlung) in diesem Zustand in Luft belassen wird, fährt sie fort zu wachsen, während sie in Luft enthaltenes Bor aufnimmt. Jedoch beschreibt die JP Nr. 5-29292 A, daß die in der Spülbehandlung gebildete Oxidschicht bald entfernt wird, was bedeutet, daß in dieser Druckschrift den Einschluß von Bor nicht als ein Problem erkannt wird.

B2. Charakteristische Wirkungsweisen und Effekte

Wie bisher diskutiert wurde, ist es gemäß des Bearbeitungsverfahrens der zweiten Ausführungsform möglich, auf relativ einfache Weise und in einer kurzen Zeit eine Oxidschicht zu erhalten, die Bor nicht aufnimmt, sogar wenn sie

in Luft belassen wird.

Ferner kann, da es möglich ist, eine Oxidschicht bis zu einer Dicke zu bilden, die gleich oder größer ist als die Sättigungsdicke in Luft durch Eintauchen eines Halbleitersubstrats in reines Wasser, die Oxidschicht bis zu einer Dicke gebildet werden, die nicht in Luft gebildet werden kann.

B3. Modifikationen

Obwohl ein Verfahren, in dem ein Halbleitersubstrat in reinem Wasser bei 20 bis 100°C eingetaucht wird, beschrieben wurde, kann eine Oxidschicht durch Lagern eines Halbleitersubstrats für eine lange Zeitperiode in einer Atmosphäre mit einer Wasserdampfdichte von 40% oder höher gebildet werden.

Zum Beispiel ist es möglich, eine Oxidschicht zu bilden, welche kein Bor aufnimmt, sogar wenn sie in Luft belassen wird, durch Behandeln eines Halbleitersubstrats mit einer Atmosphäre (Aussetzen eines Halbleitersubstrats einer Atmosphäre) mit einer Feuchtigkeit so hoch wie 80 bis 90% für 10 bis 20 Stunden. Die Feuchtigkeit kann erreicht werden durch Verwenden eines Befeuchters, der Wasserdampf mit Ultraschallwellen erzeugt, oder durch Verwenden von Dampf, der durch Kochen von reinem Wasser erhalten wird.

Wenn dieses Verfahren gewählt wird, wird es vorzugsweise in einer reinen Atmosphäre von Sauerstoff ausgeführt. Um eine reine Atmosphäre von Sauerstoff zu erhalten, können derartige Verfahren, wie sie in der ersten Ausführungsform beschrieben wurden, gewählt werden.

Durch Wählen der oben genannten Verfahren kann eine Oxidschicht mit einer erwünschten Dicke schneller erhalten werden als in einer reinen Atmosphäre von Sauerstoff. Es ist auch möglich, die Bildungsrate der Oxidschicht anzupassen durch Anpassen der Sauerstoffkonzentration.

C. Dritte Ausführungsform

C1. Bearbeitungsverfahren

Eine dritte Ausführungsform eines Verfahrens zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats wird nun unter Bezugnahme auf das in Fig. 5 gezeigte Flußdiagramm beschrieben.

Zuerst wird, wie in den Schritten S1 bis S3 gezeigt ist, ein Halbleitersubstrat durch den SPM-Reinigungsprozeß gereinigt. Als nächstes wird nach dem SPM-Reinigungsprozeß ein APM-Ozonwasser-Reinigungsprozeß (ein APM-Reinigungsprozeß mit ozonisiertem Wasser) unter Verwenden einer Mischung von Ammoniak (NH_4OH), Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2), reinem Wasser (H_2O) und Ozonwasser (ozonisiertem Wasser, O_3) als Reinigungslösung auf das Halbleitersubstrat angewendet (Schritt S21) gefolgt von einem Reinwasser-Reinigungsprozeß in dem letzten Schritt (Schritt S22).

Die Menge von Ozonwasser ist derart gesetzt, daß die Ozon-Konzentration in der gesamten Lösung ungefähr 1 bis 10 ppm beträgt. Eine Oxidschicht wird auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats durch den APM-Ozonwasser-Reinigungsprozeß gebildet.

Die Bearbeitungszeit des APM-Ozonwasser-Reinigungsprozesses beträgt ungefähr genau so viel wie diejenige in dem bekannten APM-Reinigungsprozeß (ungefähr zehn Minuten). Die Dicke der gebildeten Oxidschicht erreicht nicht die Sättigungsdicke. Deshalb fährt sie fort zu wachsen, wenn sie an (in) reiner Raumluft belassen wird. Jedoch wurde durch eine SIMS-Analyse gezeigt, daß die in dieser Weise gebildete Oxidschicht Bor nicht aufnimmt, sogar wenn sie in reiner Raumluft belassen wird.

C2. Charakteristische Wirkungsweisen und Effekte

Es wurde oben diskutiert, daß es gemäß des Bearbeitungsverfahrens der dritten Ausführungsform möglich ist, eine Oxidschicht zu bilden, die Bor nicht aufnimmt, sogar wenn sie in Luft belassen wird, durch Reinigen eines Halbleitersubstrats mit einer Lösung, welche durch Hinzufügen von Ozonwasser zu der bekannten APM-Reinigungslösung erhalten wurde. Dies vereinfacht die Prozeßschritte im Vergleich zu dem Verfahren, in dem eine Oxidschicht, welche Bor nicht aufnimmt, nach dem Entfernen einer in dem Reinigungsprozeß gebildeten Oxidschicht gebildet wird.

D. Vierte Ausführungsform

D1. Bearbeitungsverfahren

Während das oben beschriebene Bearbeitungsverfahren der dritten Ausführungsform ein Beispiel zeigt, in dem ein Halbleitersubstrat mit einer APM-Ozonwasserlösung gereinigt wird, kann eine Oxidschicht, welche kein Bor aufnimmt, sogar wenn sie in Luft belassen wird, gebildet werden durch Reinigen eines Halbleitersubstrats mit Ozonwasser.

Ein Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats gemäß einer vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf das in Fig. 6 gezeigte Flußdiagramm beschrieben.

Zuerst wird, wie in den Schritten S1 bis S7 gezeigt ist, der RCA-Reinigungsprozeß auf ein Halbleitersubstrat angewendet. In dem RCA-Reinigungsprozeß können nur die SPM- und APM-Reinigungsprozesse ausgeführt werden.

Als nächstes wird das RCA-gereinigte Halbleitersubstrat mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure behandelt, um eine native Oxidschicht auf dem Halbleitersubstrat zu entfernen, welche während des RCA-Reinigungsprozesses gebildet wurde (Schritt S31).

Schließlich wird das Halbleitersubstrat, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, durch Verwenden von Ozonwasser mit einer Ozonkonzentration von ungefähr 5 bis 10 ppm gereinigt (Schritt S32).

Obwohl die Bearbeitungszeit der Ozonwasser-Reinigung ungefähr drei Minuten beträgt, erreicht die Dicke der gebildeten Oxidschicht die Sättigung (den Sättigungswert). Es wurde durch die SIMS-Analyse gezeigt, daß eine in dieser Weise gebildete Oxidschicht Bor nicht aufnimmt, sogar wenn sie in reiner Raumluft belassen wird.

D2. Charakteristische Wirkungsweisen und Effekte

Es wurde bisher beschrieben, daß es gemäß des Bearbeitungsverfahrens der vierten Ausführungsform möglich ist, eine Oxidschicht zu bilden, die nicht Bor aufnimmt, sogar wenn sie in Luft belassen wird, auf relativ einfache Weise und in einer sehr kurzen Zeit durch Reinigen eines Halbleitersubstrats mit Ozonwasser.

Die Bearbeitungsverfahren der oben beschriebenen ersten bis vierten Ausführungsform wurden nur unter Berücksichtigung der Kontamination (Verunreinigung) durch Bor diskutiert. Jedoch ist es unnötig zu erwähnen, daß die Bearbeitungsverfahren der Erfindung eine Oxidschicht vorsehen, die weder Phosphor noch Natrium aufnimmt, welche in Luft vorhanden sind und die Halbleitercharakteristika beeinflussen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats

mit den Schritten

(a) Anwenden eines RCA-Reinigungsprozesses auf das Halbleitersubstrat (S1 bis S7),

(b) Entfernen einer nativen Oxidschicht, die auf einer Oberfläche des Halbleitersubstrats während des RCA-Reinigungsprozesses gebildet ist (S8), und

(c) Aussetzen des Halbleitersubstrats, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, einer reinen Atmosphäre von Sauerstoff mit einem prozentualen Sauerstoffgehalt von 20 bis 100% zum Bilden einer Oxidschicht mit einer Dicke, welche die Sättigungsdicke erreicht, auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats (S9).

2. Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats nach Anspruch 1, bei dem der Schritt (c) die Schritte aufweist:

Vorbereiten einer Vakuumkammer mit einer Evakuierungsvorrichtung, Setzen des Halbleitersubstrats, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, in die Vakuumkammer,

Evakuieren der Luft aus der Vakuumkammer zum Erzeugen eines Vakuums, und

Einleiten von Sauerstoff in die Vakuumkammer.

3. Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats nach Anspruch 1, bei dem der Schritt (c) die Schritte aufweist:

Vorbereiten einer geschlossenen Kammer,

Setzen des Halbleitersubstrats, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, in die geschlossene Kammer,

Entfernen der Luft aus der geschlossenen Kammer durch Ersetzen, und

Einleiten von Sauerstoff in die geschlossene Kammer.

4. Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der Schritt (c) den Schritt Zuführen von Dampf aus reinem Wasser derart, daß die Feuchtigkeit in der Atmosphäre von Sauerstoff 40% oder mehr beträgt, aufweist.

5. Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats mit den Schritten:

(a) Anwenden eines RCA-Reinigungsprozesses auf das Halbleitersubstrat (S1 bis S7),

(b) Entfernen einer nativen Oxidschicht, die auf einer Oberfläche des Halbleitersubstrats während des RCA-Reinigungsprozesses gebildet ist (S11), und

(c) Eintauchen des Halbleitersubstrats, von dem die native Oxidschicht entfernt wurde, in reines Wasser bei 20 bis 100°C zum Bilden einer Oxidschicht mit einer Dicke, die 10 bis 15×10^{-10} m erreicht, auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats (S12).

6. Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats nach Anspruch 5, bei dem der Schritt (c) den Schritt Eintauchen des Halbleitersubstrats in reines Wasser für 10 bis 20 Stunden aufweist.

7. Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats mit den Schritten:

(a) Anwenden eines SPM-Reinigungsprozesses unter Verwenden einer Mischung von Schwefelsäure, Wasserstoffperoxidlösung und reinem Wasser als eine Reinigungslösung auf das Halbleitersubstrat (S1 bis S3), und

(b) Anwenden eines APM-Ozonwasser-Reinigungsprozesses unter Verwenden einer Mischung von Ammoniak, Wasserstoffperoxidlösung, reinem Wasser und Ozonwasser als eine Reinigungs-

lösung auf das SPM-gereinigte Halbleitersubstrat
zum Bilden einer Oxidschicht auf einer Oberfläche
des Halbleitersubstrats (S21).

8. Verfahren zum Bearbeiten eines Halbleitersubstrats
nach Anspruch 7, bei dem der Schritt (b) den Schritt
Hinzufügen des Ozonwassers derart, daß die Konzen-
tration des Ozons in der gesamten Lösung 1 bis 10 ppm
beträgt, aufweist.

Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1

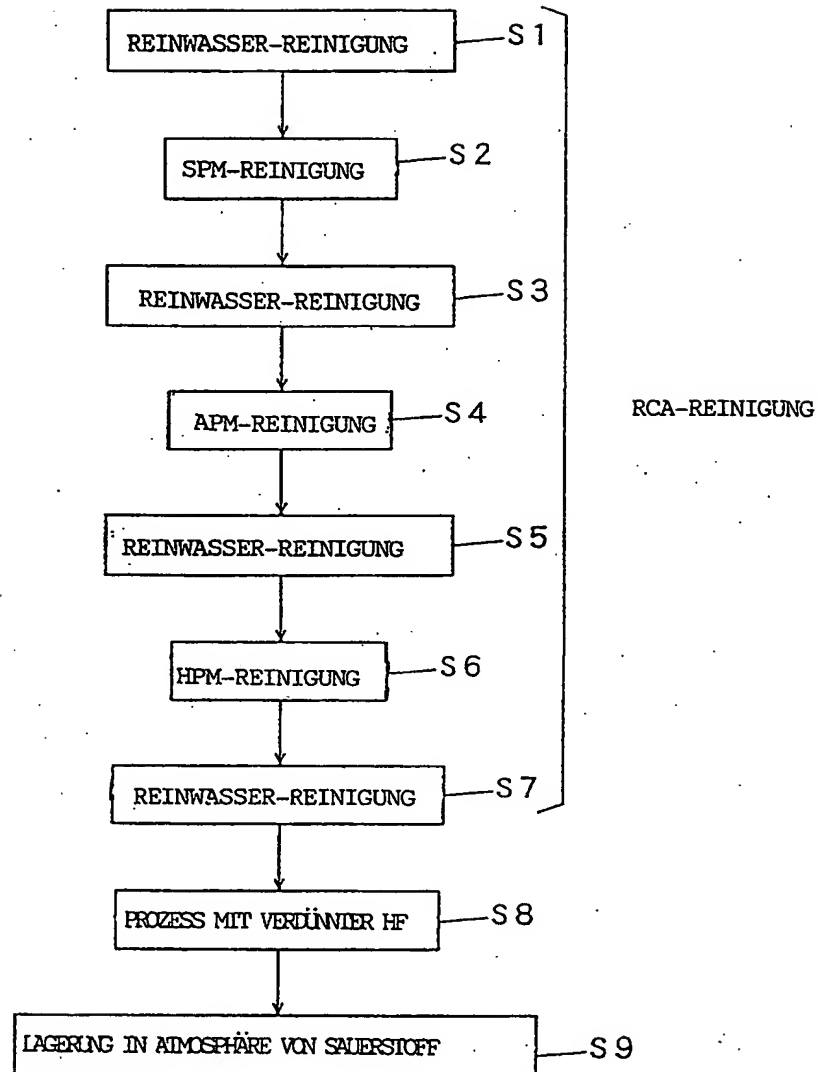


FIG. 2

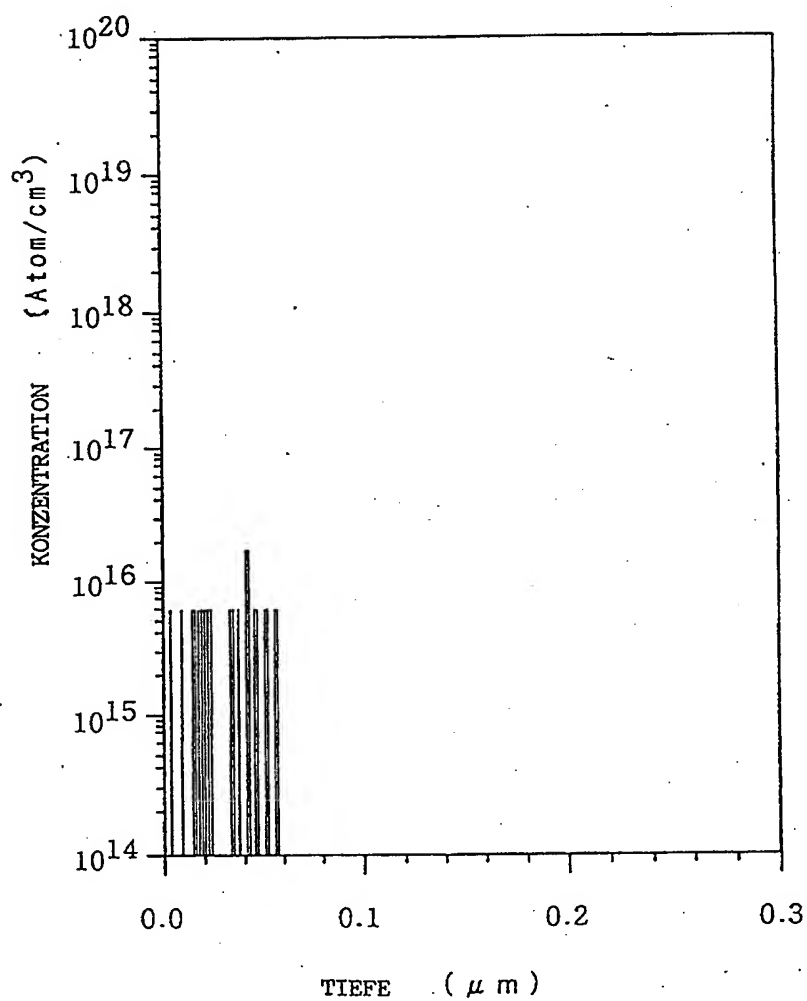


FIG. 3

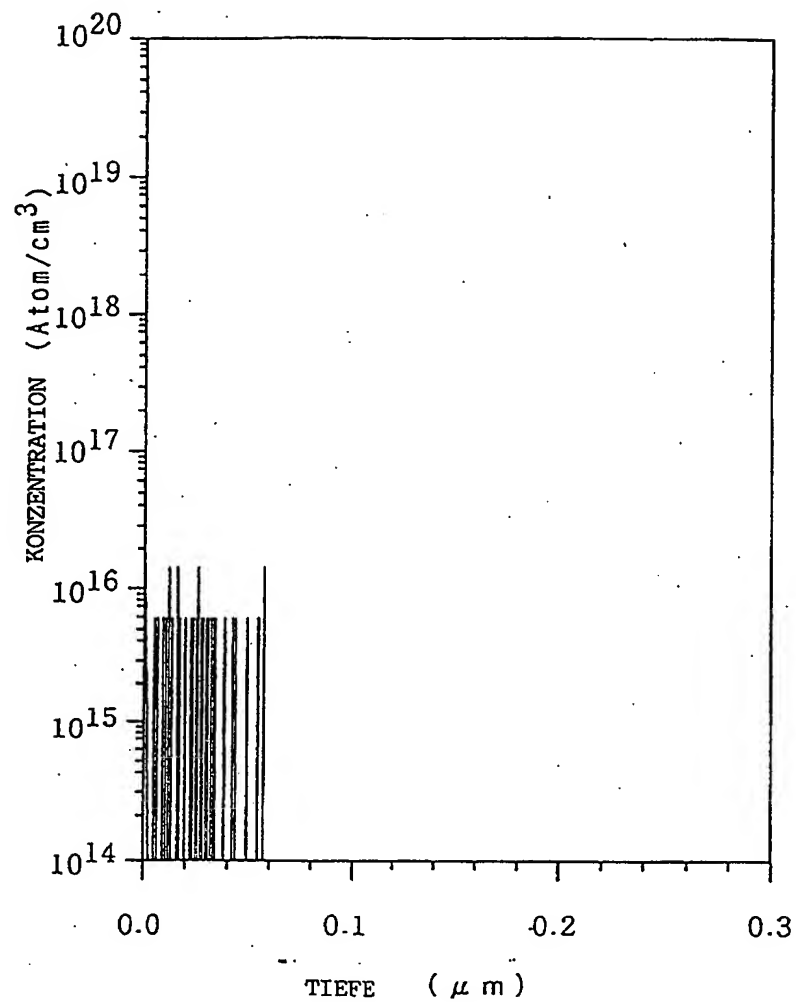


FIG. 4

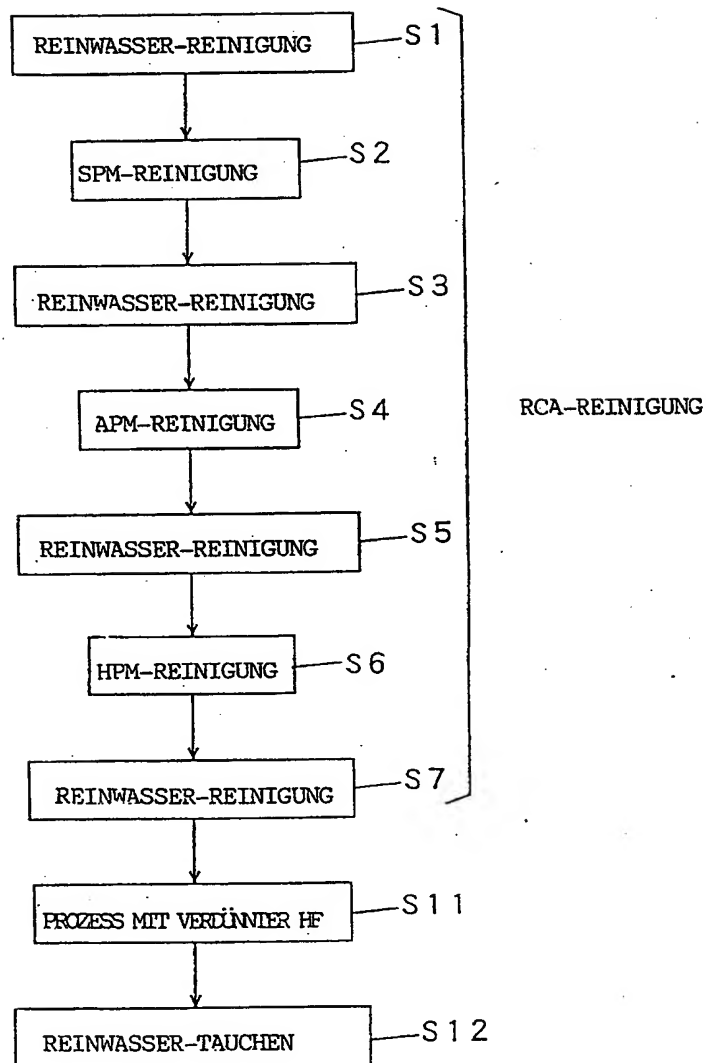


FIG. 5

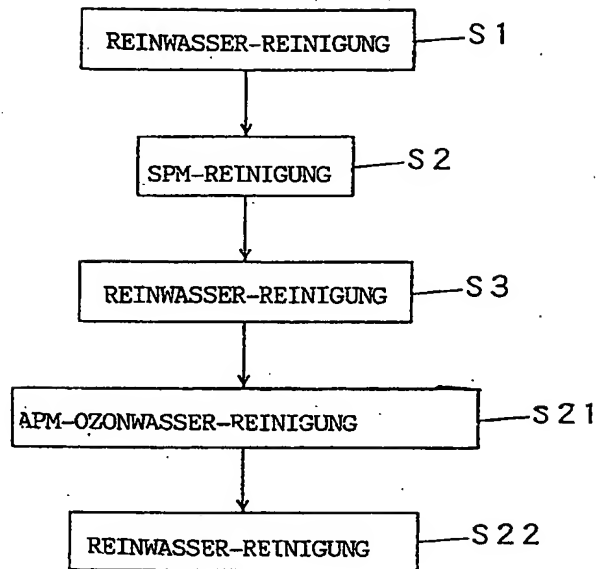
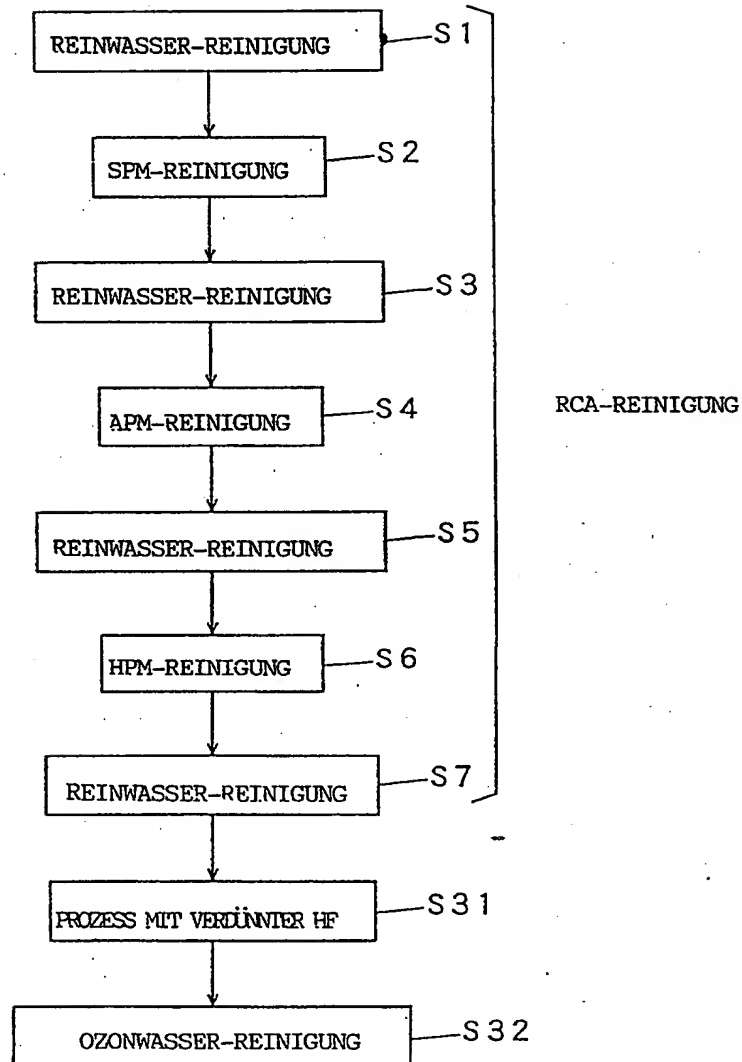


FIG. 6



BEST AVAILABLE COPY

FIG. 7

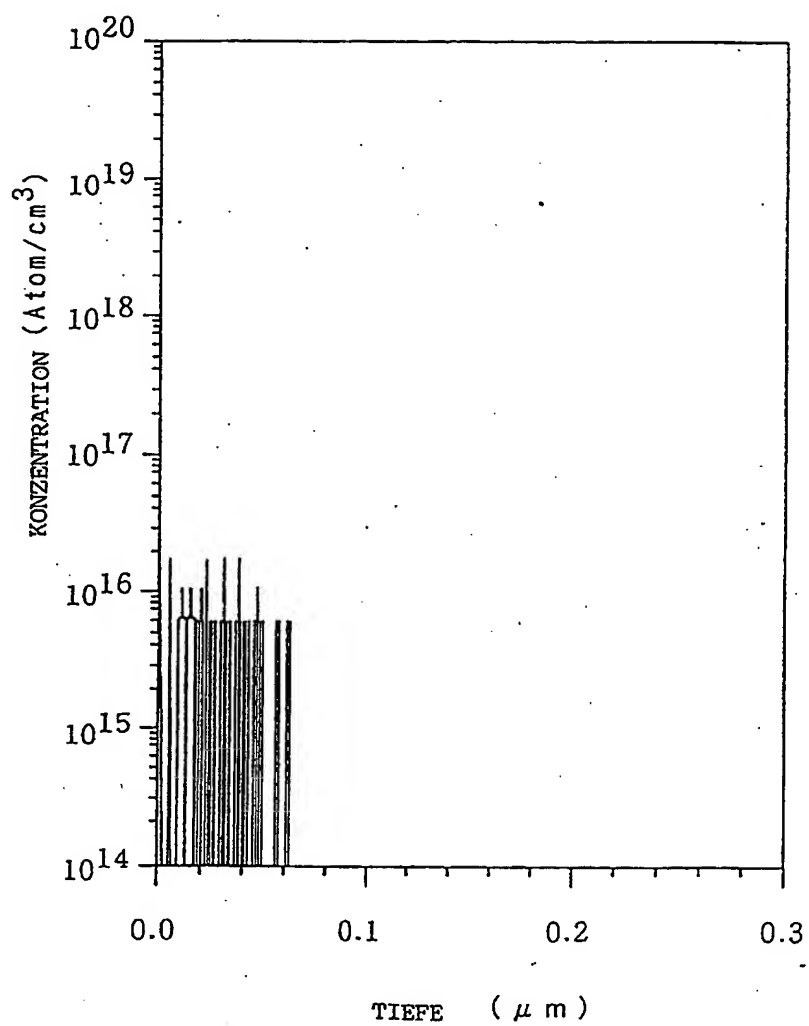
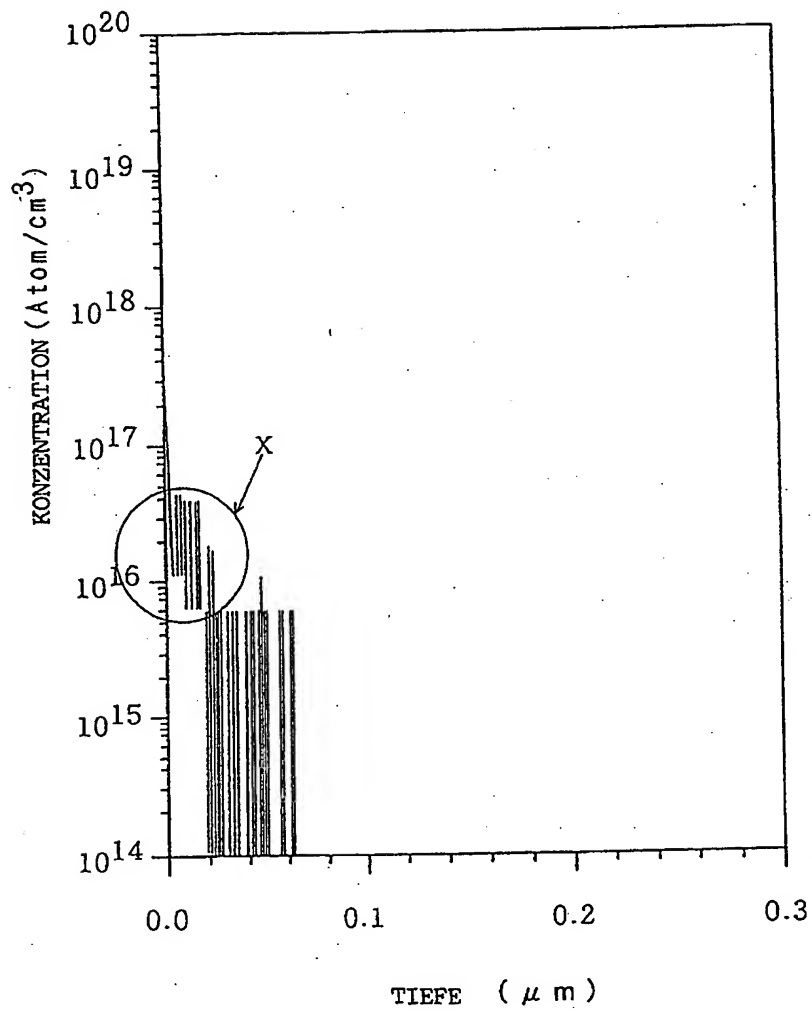


FIG. 8



BEST AVAILABLE COPY